

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/085170 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 22/60 口県 下松市 東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04212
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 2 日 (02.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-103973 2002 年 4 月 5 日 (05.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋鋼板株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒102-8447 東京都千代田区四番町2番地12 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 駒井 正雄 (KOMAI, Masao) [JP/JP]; 〒744-8611 山口県 下松市 東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 吉川 雅紀 (YOSHIKAWA, Masanori) [JP/JP]; 〒744-8611 山口県 下松市 東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 清水 信義 (SHIMIZU, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒744-8611 山口県 下松市 東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SURFACE-TREATED STEEL PLATE FOR BEARING SEAL AND BEARING SEAL AND BEARING SEAL USING THE SAME

(54) 発明の名称: ベアリングシール用表面処理鋼板およびそれを用いたベアリングシール

(57) Abstract: A surface treated steel plate for a bearing seal having a coating film which has been formed through applying an aqueous solution containing 5 to 600 g/L of a water-soluble or water-dispersible lithium silicate having a mole ratio of silicic acid or silicate : lithium silicate of 20 : 1 to 1:1 and has, after drying, a film thickness such that the coating film contains 10 to 800 mg/m² of Si; and a bearing seal manufactured by using the surface treated steel plate. The surface treated steel plate is excellent in both corrosion resistance and wear resistance.

(57) 要約: 耐食性及び耐摩耗性に優れたベアリングシール用表面処理鋼板及びそれを用いたベアリングシールを提供することを目的とする。ベアリングシール用表面処理鋼板は、珪酸または珪酸塩：水酸化リチウムのモル比が 20 : 1 ~ 1 : 1 の範囲にある水溶性または水分散性の珪酸リチウム 5 ~ 600 g/L からなる水溶液を塗布することにより、乾燥後の膜厚が Si として 10 ~ 800 mg/m² になるような皮膜を形成する。また、この表面処理鋼板を用いて作成したベアリングシール。

WO 03/085170 A1

明 細 書

ベアリングシール用表面処理鋼板およびそれを用いたベアリングシール

技術分野

本発明は表面処理鋼板に珪酸または珪酸塩と水酸化リチウムから形成される水溶性または水分散性の珪酸リチウムを含む水溶液で処理することにより、耐食性、耐摩耗性に優れたベアリングシール用表面処理鋼板、およびそれを用いて作成したベアリングシールに関する。

背景技術

一般に、ブリキまたは亜鉛鉄板には耐食性向上のためにリン酸塩処理やクロメート処理を施すことは昔から行われているが、これらの耐摩耗性は十分ではない。

鋼板に珪酸塩を含む溶液による処理法としては、特公昭38-20952に見られるように珪酸ソーダを含む液で亜鉛鉄板を処理する方法があるが、この耐食性は十分でない。また、特公昭42-1164に見られる酸化クロムと珪酸塩を主成分とする液で処理する方法は、その目的は高温腐食の防止にあり、したがって酸化クロムの含有量が多く、これで処理すると加工塗膜密着性は非常に悪い。更に、珪酸リチウムを含まないために常温での耐食性が劣る。

また、特公昭42-14050の珪酸ゾルにクロム酸を添加した処理液を塗布する方法は温度40℃、相対湿度90%のような高温高湿の雰囲気では耐食性は十分でなく錆が発生し易く屋外暴露では加工部の耐食性が著しく悪い。

更に、特公昭44-19686号に見られるように、珪酸塩に、高分子を添加すると耐食性が低下する場合がある。特公昭45-5130号に見られるように珪酸塩に、リン酸塩あるいはクロム酸を添加すると耐食性は向上するが、処理液

が分離するなどして処理液の安定性に問題がある。

このように、耐摩耗性が良く、かつ耐食性が優れたベアリングシール用表面処理鋼板およびこれを用いたベアリングシールはいまだ見出されていない。

本発明はこれらの欠点を解消し、耐食性及び耐摩耗性に優れたベアリングシール用表面処理鋼板及びこれを用いたベアリングシールを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明のベアリングシール用表面処理鋼板は、珪酸または珪酸塩：水酸化リチウムのモル比が $20 : 1 \sim 1 : 1$ の範囲にある水溶性または水分散性の珪酸リチウム $5 \sim 600 \text{ g/L}$ からなる水溶液を塗布することにより、乾燥後の膜厚が Si として $10 \sim 800 \text{ mg/m}^2$ になるような皮膜を形成することを特徴とする。

また、本発明のベアリングシールは、前記ベアリングシール用表面処理鋼板を用いて作成することを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、板厚が $0.1 \sim 0.6 \text{ mm}$ の亜鉛めっき、亜鉛を主成分とした Zn-Ni 、 Zn-Fe などからなる亜鉛合金めっき、 Zn-Co-Mo めっき、光沢亜鉛めっきあるいは光沢亜鉛合金めっきを施した公知の表面処理鋼板に適用できる。特に、外観が黄金色の光沢 Zn-Co-Mo めっきは、恒温恒湿等の耐食性の促進試験では外観変化が少なく、望ましい。 Zn めっき量としては $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。 5 g/m^2 未満では、耐食性が不十分であり、 30 g/m^2 を超えても特性上問題ないが、コストアップになり不経済である。

これらの鋼板に珪酸塩と水酸化リチウムからなる処理液で処理すると、耐食性は著しく向上するとともに、耐摩耗性に優れた皮膜が形成される。

本発明において使用される珪酸リチウムは水溶性または水分散性であつて、珪酸リチウムを実際に作るには、珪酸または珪酸塩として珪酸ゾルあるいは珪酸钠ナトリウム、珪酸カリウムなどと、水酸化リチウムを所要のモル比になるように、それぞれ重量を計り混合して作る。

これらの組成として前記の珪酸リチウムは5～600g/Lの濃度範囲が好ましい。その濃度が5g/L未満であると耐食性や耐摩耗性に向上の効果が認められず600g/Lを超えると、液の安定性が劣り好ましくない。また珪酸あるいは珪酸塩の混合の割合はモル比で珪酸（または珪酸塩）：水酸化リチウム＝20：1～1：1の範囲内が処理として効果的である。この割合よりも水酸化リチウムが少ないときは特に耐食性が劣る傾向があり、また、処理皮膜の硬化が遅く、乾燥時間が長くなるので適当でない。また、この範囲よりも多い場合は耐摩耗性が不十分となる。

処理液の温度としては20～70℃が最適である。20℃以下でもさしつかえないが乾燥に長時間を要する。一方70℃以上では水の蒸発が激しく濃度調整（粘度調整）上の問題が出てくる。処理方法として、浸漬後、ロールによるしぼり法、ロールコート法あるいはスプレー法など公知の方法が適用できる。

また、乾燥は常温乾燥でさしつかえないが形成した皮膜が厚い複合は強制乾燥する方が好ましい。膜厚は使用する溶液の珪酸リチウム濃度調整あるいは処理される鋼板とロールコート用のロール間のスペースを調整して行う。

本発明の方法によつて得られる皮膜量は、主成分である珪酸または珪酸塩中のSiを蛍光X線分析で求めることによって皮膜厚みを管理することができる。

形成される乾燥皮膜厚みとして望ましい範囲はSiとして10～800mg/m²であり耐食性、耐摩耗性の何れをも満足させる。10mg/m²未満の膜厚では底つきやすく特に耐食性が劣る、一方、800mg/m²を超えても良いが、不経済である。

以上本発明の処理方法の最適条件の範囲をまとめてみると次のようになる。

(1) 処理液の組成

(イ) 珪酸または珪酸塩と水酸化リチウムから成る水溶性または水分散性の珪酸リチウム 5～600 g/L

(ロ) イ) の珪酸または珪酸塩：水酸化リチウムのモル比 20：1～1：1

(2) 処理液の温度 20～70℃

(3) 形成される乾燥皮膜厚み、Siとして10～800 mg/m²

本発明の処理によつて得られる処理皮膜は、耐食性に優れ、かつ公知のクロム酸処理に比べて耐摩耗性に優れる。

本発明の方法によつて得られた保護皮膜の構造は明らかでないが乾燥することによつて、金属板表面に強固な珪酸リチウムからなる不溶性の保護皮膜が形成されるものと考えられる。

実施例

次に実施例をあげて本発明の効果を詳述する。

(実施例 1)

光沢 Zn-1%Co-0.1%Mnめっき鋼板（板厚：0.2 mm、Znめっき量：5 g/m²）を常法の脱脂を行ない、水洗後、下記の珪酸塩を含んだ処理液に、このめっき鋼板を浸漬し、ロールコートを行い、乾燥した。

本発明の処理条件

珪酸と水酸化リチウムとのモル比が 4：1 の珪酸リチウム

100 g/L

浴温度

50℃

乾燥後の膜厚（Siとして）

800 mg/m²

【0013】

(実施例 2)

実施例 1 と同様に、光沢 Zn-1%Co-0.1%Mnめっき鋼板（板厚：0

2 mm、Znめっき量：10 g/m²) を脱脂したのち、下記の珪酸塩を含んだ処理液に、このめっき鋼板を浸漬し、ロールコートを行い、乾燥した。

本発明の処理条件

珪酸ナトリウムと水酸化リチウムとのモル比が5 : 1の珪酸リチウム

300 g/L

浴温度

70℃

膜厚 (Siとして)

200 mg/m²

(実施例3)

光沢電気亜鉛メッキ鋼板 (板厚：0.2 mm、Znめっき量30 g/dm²) を下記の条件の処理液に浸漬し、ロールコートを行い、乾燥した。

本発明の処理条件

珪酸カリウムと水酸化リチウムとのモル比が5 : 1の珪酸リチウム

100 g/L

浴温度

50℃

膜厚 (Siとして)

10 mg/m²

(実施例4)

Zn-11%Niめっき鋼板 (板厚：0.6 mm、Znめっき量：20 g/m²) を下記の条件の処理液に浸漬し、ロールコートを行い、乾燥した。

本発明の処理条件

珪酸ナトリウムと水酸化リチウムとの比が20 : 1の珪酸リチウム

5 g/L

浴温度

60℃

膜厚 (Siとして)

500 mg/m²

(実施例5)

光沢亜鉛メッキ鋼板 (板厚：0.2 mm、Znめっき量：30 g/m²) を下記の条件の処理液に浸漬し、ロールコートを行い、乾燥した。

本発明の処理条件

珪酸ナトリウムと水酸化リチウムとのモル比が 1 : 1 の珪酸リチウム

20 g / L

浴温度

60 °C

膜厚 (Si として)

50 mg / m²

(実施例 6)

光沢 Zn - 1 % Co - 0.02 % Mo めっき鋼板 (板厚 : 0.1 mm、Zn めつき量 : 10 g / m²) を水洗後、下記の条件の処理液に浸漬し、ロールコートを行い、乾燥した。

本発明の処理条件

珪酸と水酸化リチウムとのモル比が 10 : 1 の珪酸リチウム

500 g / L

浴温度

70 °C

膜厚 (Si として)

100 mg / m²

(実施例 7)

Zn - 20 % Fe めっき鋼板 (板厚 : 0.5 mm、Zn めつき量 : 10 g / m²) を下記の条件の処理液に浸漬し、ロールコートを行い、乾燥した。

本発明の処理条件

珪酸と水酸化リチウムとのモル比が 10 : 1 の珪酸リチウム

30 g / L

浴温度

50 °C

膜厚 (Si として)

600 mg / m²

(実施例 8)

光沢 Zn めっき鋼板 (板厚 : 0.2 mm、Zn めつき量 : 5 g / m²) を下記の条件の処理液に浸漬し、ロールコートを行い、乾燥した。

本発明の処理条件

珪酸ナトリウムと水酸化リチウムとの比が 20 : 1 の珪酸リチウム

5 g / L

浴温度

20℃

膜厚 (Si として)

300 mg / m²

(比較例 1)

実施例 8 と同じ光沢 Zn めっき鋼板 (板厚 : 0.2 mm、Zn めっき量 : 5 g / m²) を用いて、公知の電解クロム酸処理を行い、Cr として 10 mg / m² 付着した。

上記のように、作製した試料を下記に示す試験条件で耐食性、耐摩耗性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[耐食性]

JIS Z 2371 に基づいて、24 時間試験を行い、赤錆の発生程度と白錆の発生程度を Rating No で評価した。

[耐摩耗性]

500 g のおもりを載せた上質紙 (圧力 : 5 g / cm²) で、試料表面を 500 回滑らせた後の試料表面の疵の有無で評価した。疵がない場合を○、疵がある場合を×として評価した。○のみ実用上問題なしと評価した。

表 1 特性評価結果

実施例 または 比較例	特性評価結果	
	耐食性 (白錆 / 赤錆)	耐摩耗性
実施例 1	9 / 10	○
実施例 2	9 / 10	○
実施例 3	5 / 10	○
実施例 4	9 / 10	○
実施例 5	9 / 10	○
実施例 6	9 / 10	○
実施例 7	9 / 10	○
実施例 8	9 / 10	○
比較例 1	1 / 5	×

表 1 に示すように、従来のクロム酸系による後処理に比べて、本発明は耐食性、耐摩耗性に優れていることが判明した。また、ベアリングシールに加工し、実機試験を行ったが、実用上問題なく使用できた。

産業上の利用可能性

本発明処理をした表面処理鋼板は、従来の電解クロム酸処理に比べて、耐食性及び耐摩耗性に優れる。また、ベアリングシールに加工しても、実用上問題なく使用可能であった。

請 求 の 範 囲

1. 珪酸または珪酸塩：水酸化リチウムのモル比が $20:1 \sim 1:1$ の範囲にある水溶性または水分散性の珪酸リチウム $5 \sim 600 \text{ g/L}$ からなる水溶液を塗布することにより、乾燥後の膜厚が Si として $10 \sim 800 \text{ mg/m}^2$ になるような皮膜を形成したベアリングシール用表面処理鋼板
2. 請求項1に記載のベアリングシール用表面処理鋼板を用いて作成したベアリングシール

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C22/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C22/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 52-76236 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 27 June, 1977 (27.06.77), (Family: none)	1-2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 July, 2003 (03.07.03)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C23C 22/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C23C 22/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 52-76236 A (東洋鋼板株式会社) 1977. 06. 27 (ファミリーなし)	1-2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 07. 03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀

4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424